

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : B32B 23/08, A41D 31/00, A62B 17/00, A62D 5/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/37365 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 28. November 1996 (28.11.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/02119 (22) Internationales Anmeldedatum: 17. Mai 1996 (17.05.96) (30) Prioritätsdaten: 195 18 683.4 22. Mai 1995 (22.05.95) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): AKZO NOBEL N.V. [NL/NL]; Postbus 9300, NL-6824 BM Am- hem (NL). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BAURMEISTER, Ulrich [DE/DE]; Moltkestrasse 67, D-42115 Wuppertal (DE). ZENDEL, Hans-Georg [DE/DE]; Nordring 6, D-63839 Kleinwallstadt (DE). (74) Anwalt: FETT, Günter, Akzo Nobel Faser AG, Kasinostrasse 19-21, D-42103 Wuppertal (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AU, BB, BG, BR, CA, CN, CZ, EE, FI, GE, HU, IS, JP, KG, KP, KR, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, TT, UA, US, UZ, VN, ARIPO Patent (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: LAMINATE FOR RETAINING ORGANIC VAPOURS, AEROSOLS AND BIOLOGICAL ACTIVE SUBSTANCES		
(54) Bezeichnung: LAMINAT ZUM RÜCKHALT VON ORGANISCHEN DÄMPFEN, AEROSOLEN UND BIOLOGISCHEN WIRK- STOFFEN		
(57) Abstract		
<p>The invention concerns a laminate which retains organic vapours, aerosols and biological active substances, at least one layer being in the form of a barrier layer. The laminate is characterized in that the entire surface of the barrier layer is formed by cellulose-based polymers and the laminate is permeable to water-vapour and comprises at least one separating layer on each side. The invention also concerns the use of this laminate in articles of clothing, such as work clothing, protective work clothing, protective military clothing, gloves, work shoes, headgear and training suits. The laminate is also used in components for delimiting rooms, buildings, tents, emergency shelters and hazardous substance depots.</p>		
(57) Zusammenfassung		
<p>Die Erfindung betrifft ein Laminat, welches organische Dämpfe, Aerosole und biologische Wirkstoffe zurückhält, wobei mindestens eine Schicht als Sperrschicht ausgebildet ist, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die Sperrschicht ganzflächig von Polymeren auf Cellulosegrundlage ausgebildet und das Laminat wasserdampfdurchlässig ist und mindestens eine Trennschicht auf jeder Seite aufweist, sowie die Verwendung desselben in Bekleidungsstücken, wie Arbeitskleidung, Arbeitsschutzkleidung, Militärschutzkleidung, Handschuhen, Arbeitsschuhen, Kopfbedeckung und Trainingsanzügen sowie in Bauteilen zur Begrenzung von Räumlichkeiten, Gebäuden, Zelten, Notunterkünften und Giftstoffdepots.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LU	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LV	Lettland	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	MC	Monaco	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MD	Republik Moldau	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
EE	Estland	ML	Mali	UG	Uganda
ES	Spanien	MN	Mongolei	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MR	Mauritanien	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MW	Malawi	VN	Vietnam
GA	Gabon				

Laminat zum Rückhalt von organischen Dämpfen, Aerosolen und biologischen Wirkstoffen

Beschreibung:

Die Erfindung betrifft ein Laminat zum Rückhalt von organischen Dämpfen, Aerosolen und biologischen Wirkstoffen mit mindestens drei Schichten, wobei mindestens eine Schicht als Sperrschicht ausgebildet ist, und die Verwendung desselben.

Seit Jahren wird versucht, Lamine zum Beispiel zur Verwendung von Bekleidungsstücken oder als Wände von Zelten, schnell aufzubauenden Notunterkünften oder Unterständen herzustellen, welche gegenüber giftigen organischen Dämpfen und Aerosolen undurchlässig sind.

Unter organischen Dämpfen ist ein gasförmiger Aggregatzustand eines Stoffs zu verstehen, in den dieser durch Verdampfen, Verdunsten oder Sublimation gelangt, wobei z.B. Tetrachlorkohlenstoff- oder Toluol-Verbindungen oder deren Zersetzungsprodukte etc. als Beispiel für organische Dämpfe aufgeführt sind, welche unter Umständen giftig sein können.

Unter biologischen Wirkstoffen können Viren, Bakterien, Eukaryontenzellen oder Plasmide etc. zu verstehen sein, welche das Vermögen besitzen, zumindest auf der Haut des Benutzers hautirritierend, wenn nicht gar stark entzündend für den gesamten menschlichen Organismus, zu wirken.

Aerosole sind Kolloidsysteme aus Gasen (z.B. Luft) mit darin verteilten, kleinen festen oder flüssigen Teilchen (Schwebstoffen) von etwa 10^{-7} bis 10^{-3} cm Durchmesser zu verstehen. Damit sind gleichfalls dispergierte Komponenten z.B. Stäube oder Rauche umfaßt, aber auch, falls sie flüssig sind, Nebel. Diese Aerosolteilchen können elektrisch durch dipolare oder unipolare Diffusion von Klein-Ionen aufgeladen, durch Photoeffekt oder Photodissoziation entstehen oder durch Einwirkung von elektrischen Entladungen erzeugte Teilchen sein. In Form von toxischen oder pathogenen Schwebstoffen können z.B. fein verteilte Salze von organischen giftigen Verbindungen wie Phenolverbindungen, Cyanate, Cyanide, Alkaloidverbindungen, Phosphatide, etc., Rauche von Industrieabgasen, saure Nebel von Feuerungen und Autoabgasen, mit giftigen organischen Verbindungen beladener Kohlenstaub eingeschlossen sein, welche bei Berührung mit der Haut des Benutzers entzündlich oder u.U. tödlich wirken.

Bei den herkömmlichen Laminaten zeigt sich, daß die mit einem z.B. im US-Patent 5 017 424 offenbarten Verbundlaminat, welches eine wasserdichte wasserdampfdurchlässige Außenschicht, eine Innenschicht und eine Zwischenschicht als Absorberschicht aus Aktivkohle umfaßt, versehenen Bekleidungsstücke zwar einen hinreichenden Schutz gegenüber organischen Dämpfen zumindest in der Anfangszeit ihrer Exposition bieten, jedoch tritt der Nachteil auf, daß nach Sättigung der Adsorberschicht mit den adsorbierten organischen Dämpfen die Bekleidungsstücke für organische Dämpfe wieder im zunehmenden Maße durchlässig wird. Zudem sind diese Bekleidungsstücke insofern nachteilig, als die Wiederverwendbarkeit der Bekleidungsstücke durch die eingeschränkte Regenerierbarkeit bzw. mangelnde Waschunempfindlichkeit der Adsorberschicht stark eingeschränkt sind. Dies gilt auch für das im US-Patent 4,872,220 beschriebene Verbundmaterial, bei dem auf der Innenseite einer Schutzschicht gegenüber organischen Dämpfen eine weitere Absorberschicht aus Aktivkohle angeordnet ist,

weil offensichtlich die dort beschriebene Schutzschicht ebenfalls keine Langzeitwirkung aufweist.

Weil zudem die Aktivkohleschicht eine bis zu 0,35 cm Schichtdicke aufweisen kann, wird der Tragekomfort der Bekleidungsstücke durch ihr hohes Eigengewicht und mangelnde Flexibilität eingeschränkt.

Auch die mit einer Gummischicht oder wasserdampfundurchlässigen Schicht oder Schichten versehenen Bekleidungsstücke, i.e. US-Patent 4 981 738, erfüllen nicht die an ein Bekleidungsstück gestellten Anforderung, wie hoher Tragekomfort, geringes Eigengewicht, hinreichende Flexibilität. Vielmehr weisen gerade die mit einer Gummischicht oder wasserdampfundurchlässigen Schicht versehenen Bekleidungsstücke zwar eine ausgezeichnete Undurchlässigkeit für giftige organische Dämpfe auf, jedoch führt ein über mehrere Stunden erfolgtes Tragen zu einer hohen Feuchtigkeit zwischen der Haut des Benutzers und der Gummischicht des Bekleidungsstücks, da die Gummischicht einen Wasserdampftransport der von der Haut des Benutzers abgegebenen Feuchtigkeit nach außen verhindert, so daß Hautirritationen und eine hohe Anfälligkeit für Pilz- und Bakterieninfektionen die Folgen sind. Darüber hinaus ist die Flexibilität der mit Gummi versehenen Bekleidungsstücke in kälterer klimatischer Umgebung stark eingeschränkt, da die Elastizität von Gummi in Kälte sich verringert und die Gummischicht zur Sprödigkeit neigt, so daß zudem Undichtigkeiten der Bekleidungsstücke bedingt durch Risse oder Spalten gegenüber organischen Dämpfen und Aerosolen auftreten können.

Auch die in EP A 0 391 660 offenbarten Bekleidungsstücke, welche eine hydrophobe wasserdampfdurchlässige mikroporöse Membran mit einer PTFE-Vliesstofflage aufweisen, sind nur eingeschränkt regenerierbar und waschbar. Auch wenn diese Ausführungsform mit einer adsorptiven Innenlage versehen ist, welche vorzugsweise eine Aktivkohleschicht ist, zeigt sie wohl eine anfänglich gute Adsorption von organischen

Dämpfen, hingegen tritt hierbei nach Sättigung der Aktivkohleschicht rasch eine Durchlässigkeit für Giftstoffe nach Erschöpfung ihrer Adsorptionskapazität ein.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die o.g. Nachteile des Stands der Technik zu beseitigen. Darüber hinaus ist es wünschenswert, wenn das Laminat nicht nur eine anfängliche sondern eine dauerhafte Undurchlässigkeit gegenüber organischen Dämpfen bietet. Da das Laminat als Ausgangsmaterial für Bekleidungsstücke verwendbar sein soll, und diese häufig stundenlang getragen werden sollen, wäre ein angenehmes Tragegefühl erwünscht, so daß die von der Haut des Benutzers abgegebene Feuchtigkeit ohne weiteres nach außen gelangt, hingegen den Durchtritt von Wasser bei einer Exposition des Bekleidungsstücks in Regen verhindert.

Da die Bekleidungsstücke nicht nur als Schutzkleidung bei Unfällen z.B. bei chemischen Herstellungs- und Verarbeitungsbetrieben, in Forschungslaboratorien, bei Bränden der Rettungseinsätzen getragen werden sollen sondern es auch zweckdienlich ist und der Vorsorge dient, das Laminat in Arbeitskleidung z.B. auch als chirurgische Schutzkleidung gegen virale Infektion und organische Lösungsmittel zu verwenden, ist es erforderlich, daß das Laminat sich darüber hinaus durch ein geringes Gewicht, geringe Herstellungskosten und eine hinreichende Wiederverwendbarkeit, Waschbarkeit und Sterilisationsvermögen auszeichnet.

Die Aufgabe wird gelöst durch den Hauptanspruch und die nebengeordneten Ansprüche. Die Unteransprüche betreffen bevorzugte Ausführungsformen und Weiterentwicklungen der Erfindung.

Die Erfindung bezieht sich auf ein wasserdampfdurchlässiges Laminat zum Rückhalt von organischen Dämpfen, Aerosolen und biologischen Wirkstoffen mit mindestens drei Schichten, wobei mindestens eine Schicht als Sperrschicht ausgebildet ist,

WO 96/37365

welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die Sperrschicht ganzflächig von Polymeren auf Cellulosegrundlage ausgebildet ist und mindestens eine Trennschicht aufweist.

Unter Lamine sind mehrschichtige Formstücke (Schichtstoffe) mit mindestens einer Trägerschicht zu verstehen, wobei die Schichten mindestens abschnittsweise miteinander verbunden sind. Hierbei kann das Laminat auch eine Trägerschicht umfassen, welche dem erfindungsgemäßen Laminat die gewünschte mechanische Festigkeit wie Zugfestigkeit, Weiterreißfestigkeit oder Reißfestigkeit verleiht.

Auch ist hierunter dasjenige Formstück zu verstehen, das nur eine Trägerschicht aufweist, welches aber derartig mit Polymeren auf Cellulosegrundlage beschichtet oder getränkt ist, daß mindestens eine Seite der Trägerschicht ganzflächig von diesen Polymeren bedeckt ist. Ganzflächig bedeutet, daß die gesamte Oberfläche mindestens einer Seite besteht, so daß für den Durchgang von organischen Dämpfen, Aerosolen und biologischen Wirkstoffen geeignete sogenannte Fehlstellen auf der Oberfläche z.B. der Trägerschicht nicht vorhanden sind.

Auch ist unter Laminat im Sinne der vorliegenden Erfindung dasjenige Formstück zu verstehen, bei dem die Sperrschicht mindestens eine selektiv permeable als Membran enthält.

Unter Membran wird auch ein Film ohne Fehlstellen verstanden, welcher in einem getrennten Verfahren herstellbar ist.

Die Sperrschicht des erfindungsgemäßen Laminats kann auch eine mikroporöse Filtrationsmembran umfassen, deren Poren mit den Polymeren auf Cellulosegrundlage zumindest teilweise gefüllt sind. Wesentlich hierbei ist, daß die Poren in flächenmäßiger Erstreckung der Membranebene untereinander über Kanäle in Verbindung stehen und auch die Kanäle mit diesen Polymeren gefüllt sind und/oder zumindest eine

WO 96/37365

Oberfläche der Membran mit diesen Polymeren ganzflächig beschichtet sind und die Poren nur dieser Oberfläche zumindest teilweise mit diesen Polymeren gefüllt sind. Typische Vertreter für mikroporöse Filtrationsmembranen sind hydrophobe Polymere wie Polyolefine z.B. Polypropylen, Polyethylen, Polysulfone, Polyethersulfone, oder hydrophile Polymere auf Grundlage von Polyamid, Polyetheramid, Polyetherester sowie Copolymere derselben. Im Falle von hydrophoben Polymeren und einseitiger Beschichtung wirkt die unbeschichtete Oberfläche als Trennschicht.

Unter Sperrschicht im Sinne der vorliegenden Erfindung wird jede Schicht verstanden, die zumindest überwiegend organische Dämpfe, Aerosole sowie biologische Wirkstoffe zurückhält. Sie kann zusätzlich wasserdampfdurchlässig sein. Sie kann zusätzlich als Trennschicht ausgebildet sein und insofern selektiv permeabel wirken.

Unter Trennschicht im Sinne der vorliegenden Erfindung wird jede Schicht verstanden, welche den Durchtritt von flüssigem Wasser zumindest überwiegend zurückhält. Diese Schicht ist derart ausgebildet, daß sie wasserdampfdurchlässig ist.

Es ist nunmehr zu beobachten, daß das erfindungsgemäße Laminat für organische Dämpfe, welche giftig sein können, undurchlässig ist, wobei z.B. Tetrachlormethan als Testsubstanz verwendet wird. So können aufgrund der z.B. in Bekleidungsstücken erfolgten Verwendung des erfindungsgemäßen Laminats, bei dem beispielsweise mindestens eine Schicht als Sperrschicht vorhanden ist, organische Dämpfe nicht mehr durch die Bekleidung von außen nach innen permeieren, so daß kein Kontakt der giftigen Dämpfe mit der Hautoberfläche des Benutzers stattfindet.

Mindestens eine Sperrschicht kann dadurch herstellbar sein, daß eine Schicht ein textiles Flächengebilde wie Vlies, Filz, Wirkware oder Gewebe ist und dieses mit Polymeren auf

Cellulosegrundlage getränkt und/oder beschichtet wird. Ebenfalls kann die Sperrschicht als Membran ausgestaltet sein, welche man mit Polymeren auf Cellulosegrundlage herstellen kann.

Die Sperrschicht bzw. Membran kann eine mindestens annähernd isotrope Porenverteilung aufweisen und/oder doppelagig ausgebildet sein.

In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform weist das erfindungsgemäße Laminat eine hohe Wasserdichtheit auf, wobei die Sperrschicht eine Ultrafiltrationsrate von gleich oder weniger als 1 ml/std. x m² mmHg, vorzugsweise weniger als 0,1 ml/std. x m² mmHg, aufweist. Die Ultrafiltrationsrate des erfindungsgemäßen Laminats, die in der Literatur auch als „Hydraulic Permeability“ bezeichnet wird, wurde nach der von E. Klein u.a., Journal of Membrane Science, 2 (1977) 349-364 beschriebenen Meßmethode ermittelt. Auch zeigt sich, daß die Ultrafiltrationsrate durch Verminderung von Porenfüllern wie Glycerin beim Herstellungsprozeß der Membran von Vorteil ist. Zur Erhöhung der Wasserdichtigkeit kann daher der Glycerinzuschlag auf 0,1 bis 15 Gew.%, vorzugsweise auf 1 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der Membran (ohne Glycerin), gesenkt werden.

Ebenso ist es von Vorteil, wenn mindestens eine Sperrschicht mindestens eine Trennschicht auf jeder Seite aufweist. Durch diese Anordnung wird u.a. das Auswaschen des Porenfüllers wie Glycerin, PEG (Polyethylenglykol) und PVP (Polyvinylpyrrolidon), Abkömmlinge oder Mischungen derselben aus der Polymere auf Cellulosegrundlage enthaltenden Sperrschicht wirkungsvoll verhindert, da die Polymere auf Copolyetherestergrundlage enthaltenden Trennschichten für Glycerin, PVP und PEG undurchlässig sind. Von Vorteil ist es, wenn die Polymere auf Cellulosegrundlage einen Zuschlag an Glycerin, PVP, PEG, Abkömmlingen oder Mischungen derselben unter 20 Gew.%, vorzugsweise von 0,1 bis 15 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der

zu Spinn-, Beschichtungs-, Tränkungs-, Formmassen oder Membran etc. verarbeiteten Polymere auf Cellulosegrundlage, z.B. auf das Gewicht der Membran, aufweisen. Unter dem Gewicht der zu Spinn-, Beschichtungs-, Tränkungs-, Formmassen oder Membran verarbeiteten Polymere auf Cellulosegrundlage wird im Sinne der vorliegenden Erfindung hierbei das Gewicht der zu Spinn-, Beschichtungs-, Tränkungs-, Formmassen oder Membran etc. verarbeiteten Polymere auf Cellulosegrundlage ohne Porenfüller verstanden.

Das Auswaschen dieser Porenfüller wird auch verhindert, wenn PEG, PVP, Abkömmlinge oder Mischungen derselben mit einer Molmasse größer als 10 000 g/mol verwendet werden. Ganz bevorzugt ist eine Molmasse von PEG, PVP, Abkömmlinge oder Mischungen derselben von 60 000 bis 120 000 g/mol. Ebenso ist es von Vorzug, wenn PVP, PEG, Abkömmlinge oder Mischungen derselben vernetzt sind, um das Auswaschen oder das sogenannte Ausschwitzen dieser Porenfüller im Gebrauch zu vermeiden, und damit die physikalischen, textilen Eigenschaften des erfindungsgemäßen Laminats wie Haftung, Quellverhalten, Ultrafiltration, etc. zu steuern und im Gebrauch zu erhalten.

Zudem ist es überaus vorteilhaft, wenn das erfindungsgemäße Laminat eine hydrostatische Druckfestigkeit von gleich oder größer $1,3802 \times 10^5$ Pa (20 psi) aufweist, welche nach FTMS 191A TM 5512 gemessen wird.

Ebenso kann das erfindungsgemäße Laminat derart ausgestaltet sein, daß die Sperrschicht als Klebeschicht ausgebildet ist. Die Klebeschicht besteht hierbei aus Polymere auf Cellulosegrundlage aufweisenden Klebern, welche organische Dämpfe, Aerosole und biologische Wirkstoffe zurückzuhalten vermögen.

In einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform ist es ebenso möglich, daß das Laminat mindestens eine Schicht als Trennschicht enthält, welche wasserdicht und wasserdampfdurchlässig ist. So kann z.B. die Trennschicht in dem

erfindungsgemäßen Laminat dadurch hergestellt sein, daß sie als Membran Polymere auf Polyetherestergrundlage, vorzugsweise Copolyetherestergrundlage, Polymere auf Polypropylengrundlage und/oder Polymeren auf Polyetheramidgrundlage enthält. Zudem kann auch eine, vorzugsweise mikroporöse, Membran verwendet werden, die Polymere wie Polyolefine, Polyethylen-Polypropylen-Copolymere, Polyethylen, Terephthalate, Polycaprolactam, Polyvinylidenfluorid, Polybutylen-terephthalat, Polyester copolymere und Polytetrafluorethylen umfaßt. Es ist auch bevorzugt, die einseitig mit Polymeren auf Cellulosegrundlage beschichtete mikroporöse Membran oder Trägerschicht auf der Gegenseite mit als Trennschicht wirkenden Polymeren zu beschichten.

Durch Tränkung, Lackierung oder Beschichtung mit Polymeren auf Polyetherestergrundlage, vorzugsweise Copolyetherestergrundlage, Polymeren auf Polypropylengrundlage und/oder Polymeren auf Polyetheramidgrundlage mindestens einer Schicht, z.B. der Sperrschicht, des erfindungsgemäßen Laminats kann man gleichfalls eine Trennschicht zur Abtrennung von flüssigem Wasser herstellen. Vorzugsweise eignen sich hierfür eine oder mehrere Schichten aus textilem Flächengebilde wie Vlies, Filz, Wirkware, Schaumstoff und/oder Gewebe.

Auch wird das unerwünschte Eindringen von flüssigem Wasser zusätzlich durch die in einer besonderen Ausführungsform der Erfindung erfolgte Tränkung (=Imprägnierung) oder Beschichtung mindestens der Außenschicht und /oder der Innenschicht mit, vorzugsweise wasserdampfdurchlässigen, Hydrophobiermitteln verhindert, so daß ein Auffüllen des Zwischenraums zwischen Trennschicht und Sperrschicht oder das Auffüllen der Trägerschicht mit Wasser wirkungsvoll verhindert wird. Daher kann das erfindungsgemäße Laminat gleichfalls als Regenschutzbekleidung sowie als Zeltplane oder -wand unter Bedingungen eingesetzt werden kann, die starker Beregnung ausgesetzt sind, letzteres z.B. zur Abschirmung von Chemielagerstätten oder -anlagen etc.. Daher eignet sich das

erfindungsgemäße Laminat auch als Abdeckungs- oder Schutzplane für empfindliche vor den o.g. äußeren Einflüssen zu schützende Gerätschaften, Vorrichtungen, Maschinen etc.

In einer erfindungsgemäßen Ausführungsform können die Spinn-, Beschichtungs- bzw. Formmassen zur Herstellung der Sperrschicht bzw. Sperrschichten Polymere auf Cellulosegrundlage umfassen, welche nach dem Cuprammoniumverfahren herstellbar sind. Bei diesem Verfahren wird die Löslichkeit der Cellulose in Kupferoxidammoniak-Lösung ausgenutzt. Aus der Kupferoxidammoniak-Lösung läßt sich Cellulose als Flachmembran wieder ausfällen, in dem man die Lösung durch Spinn Düsen in wäßrige saure oder basische Lösung oder einfach warmes Wasser preßt, wodurch sich Flachmembran großer Feinheit (unter dem Warenzeichen Cuprophan eingetragen) gewinnen lassen.

Auch lassen sich Spinn-, Beschichtungs- bzw. Formmassen zur Herstellung der ganzflächigen Sperrschicht aus Polymeren auf Cellulosegrundlage unter Verwendung von Kupfer-Ethylendiamin-Komplex-Lösung, Xanthogenat-Lösung, Trimethylchlorsilan/ NH_3 /Dimethylformamid (DMF)-Lösung, Paraformaldehyd/Dimethylsulfoxid (DMSO)/N,N-Dimethylacetamid (DMAc)-Lösung, N_2O_4 /Dimethylformamid (DMF)-Lösung, Dimethylsulfoxid (DMSO)-Lösung, LiCl /Dimethylacetamid (DMAc) oder N-Methylpyrrolidon (NMP)-Lösung, Cellulosecarbamat-Lösung, $\text{HCOOH}/\text{H}_3\text{PO}_4$ -Lösung oder Polyphosphorsäure-Lösung als Lösungsmittel für Cellulose darstellen.

Ebenso vermag man Spinn-, Beschichtungs- bzw. Formmassen zur Herstellung von Sperrschichten mit Polymeren auf Cellulosegrundlage bereitzustellen, welche unter Verwendung von tert. Aminoxid-Lösung als Lösungsmittel für Cellulose herstellbar sind. Bei diesem Herstellungsverfahren ist es möglich, Polymere auf Cellulosegrundlage für ein Spinn-, Beschichtungs- bzw. Formmasse zu verwenden, welche 4,99 - 25 Gew.% Cellulose, 95 - 50 Gew.% eines tertiären Aminoxids, z.B. N-Methyl-morpholin-N-oxid, gegebenenfalls bis 25 Gew.%

Nichtlösungsmittel und bis zu 10 Gew.% andere Polymere jeweils bezogen auf das Gewicht der Form- bzw. Spinnmasse enthält, wobei die Form- bzw. Spinnmasse als Zusatzstoff einzeln oder im Gemisch organische Verbindungen, die wenigstens 4 Kohlenstoffatome und wenigstens zwei konjugierte Doppelbindungen und wenigstens zwei Gruppen in Form von Hydroxyl- und/oder Aminogruppen mit wenigstens einem unsubstituierten Wasserstoffatom besitzen, und/oder Glycerinaldehyd umfaßt.

Die Herstellung dieser Polymere auf Cellulosegrundlage kann dadurch erfolgen, daß die Cellulose und gegebenenfalls ein anderes Polymere in einem tertiären Aminoxid, das einen Zusatz der organischen Verbindung und gegebenenfalls bis zu 25 Gew.% eines Nichtlösungsmittels enthält, bei Temperaturen zwischen 70 und 190°C bis zur Auflösung der Cellulose gerührt wird. Als tertiäre Aminoxide kommen alle diejenigen in Betracht, die Cellulose zu lösen vermögen und die gegenüber Wasser stabil sind. Beispiele hierfür sind Dimethyläthanolaminoxid, Triäthylaminoxid, bestimmte monocyclische N-Methylamin-N-oxide, wie N-Methylmorpholin-N-oxid, N-Methylpiperidin-N-oxid, N-Methylhomopiperidin-N-oxid, N-Methylpyrrolidin-N-oxid, sowie andere cyclische Aminoxide, bei denen die Aminoxidgruppe außerhalb des Rings liegt, wie Di-N-methylcyclohexylamin-N-oxid, Dimethylhexylamin-N-oxid etc..

Als organische Verbindungen können Brenzkatechin, Pyrogallol, Gallussäure, Gallussäuremethylester, -äthylester, -propylester, -isopropylester sein, wenn die vier Kohlenstoffatome und die beiden konjugierten Doppelbindungen Teile eines aromatischen Ringsystems z.B. ein Benzolkern sind, wobei die Hydroxyl- und/oder Aminogruppen an benachbarten Kohlenstoffatome gebunden sein können.

Als organische Verbindungen können Hydrochinon, 4(Methylamino)phenolsulfat, N-Cyclohexyl-N' (2-cyanoäthyl)-1,4 Phenylndiamin, N-Cyclohexyl-N'-phenyl-1,4 Phenylendiamin

verwendet werden, wenn die vier Kohlenstoffatome und die beiden konjugierten Doppelbindungen Teile eines aromatischen Ringsystems z.B. ein Benzolkern sind, wobei die Hydroxyl- und/oder Aminogruppen an Kohlenstoffatomen 1 und 4 gebunden sein können.

In einer besonderen Ausführungsform wird eine Schicht des erfindungsgemäßen Laminats z.B. ein Gewebeschicht mittels Extrusionsbeschichtung mit Polymeren auf Cellulosegrundlage etc. als Beschichtungsmasse beschichtet. Bei der Extrusionsbeschichtung wird beispielsweise die Beschichtungsmasse, welche Polymere auf Copolyetherestergrundlage, Polypropylen-grundlage, Polyurethangrundlage und/oder Polyetheramid-grundlage enthält, als Granulat in einen Extruder gegeben, erhitzt, geschmolzen und durch eine Breitschlitzdüse gepreßt. Die dabei entstehende schmelzflüssige Folie wird unmittelbar nach Verlassen der Breitschlitzdüse auf das z.B. Gewebe der Außenschicht, der Innenschicht und/oder der Zwischenschicht oder Zwischenschichten, welches erwärmt sein kann, mit Hilfe von Walzenpaaren aufgepreßt und geglättet.

Das Rückhalten von organischen Dämpfen, Aerosolen und biologischen Wirkstoffen kann bereits dadurch bewirkt werden, daß man z.B. eine Trennschicht als Trägerschicht mit den Polymeren auf Cellulosegrundlage, welche nach dem Cuprammoniumverfahren herstellbar sind, tränkt. In einer besonderen Ausführungsform ist ebenfalls eine Tränkung oder Lackierung einer oder mehrerer Schichten unter Anwendung von Vakuum oder erhöhten Druck mit den flüssigen bzw. verflüssigbaren Polymeren auf Cellulosegrundlage von Vorteil.

Ist eine Schicht als vom Benutzer abgewandte Schicht also die Außenschicht z.B. als textiles Gewebe mit Polymeren auf Cellulosegrundlage derart getränkt, beschichtet oder als Membran so laminiert, daß eine ganzflächige Sperrschicht entsteht, ferner die dem Benutzer zugewandte also innenliegende Futterschicht und eine weitere Schicht z.B. als Membran

aus Copolyetherester wirkende Trennschicht (unter dem Warenzeichen Sympatex eingetragen) vorhanden, reicht bereits ein Dreischichtlaminat aus, die an die Erfindung gestellten Aufgaben zu erfüllen. Es wird sowohl eine ausreichende Wasserdichtigkeit über die Trennschicht als auch und vor allem eine hinreichende Dichtigkeit über die Sperrschicht und damit ein Rückhalt gegenüber organischen Dämpfen, Aerosolen und biologischen Wirkstoffen gewährleistet, ohne den Tragekomfort bei Verwendung des Laminats im Bekleidungsstücken nennenswert einzuschränken. Hierbei zeigt sich, daß das erfindungsgemäße Laminat bei unterschiedlichsten klimatischen Bedingungen in Bekleidungsstücken einsetzbar ist, da es ein geringes Gewicht und eine hinreichende Elastizität auch bei tiefen Temperaturen aufweist. Zudem läßt sich kein Luftdurchlaß durch das erfindungsgemäße Laminat nach DIN 53 887 feststellen.

Es ist natürlich auch möglich, das erfindungsgemäße Laminat als Vierschichtlaminat zu verwenden, wobei eine Schicht als für organische Dämpfe undurchlässige Außenschicht mit Polymeren auf Cellulosegrundlage, eine wasserdichte, wasserdampfdurchlässige Membran z.B aus Polymeren auf Copolyetherestergrundlage (unter dem Warenzeichen Sympatex eingetragen) als Zwischenschicht ausgebildet, eine Innenschicht aus Vlies zur Abpolsterung und zur Vermeidung mechanischer Beschädigung der Membran sowie eine thermostabile Futterschicht vorhanden sind.

Im Falle der Verwendung einer oder mehrerer Schichten mit Polymeren auf Cellulosegrundlage ist es vorteilhaft, beim Herstellungsverfahren der Membranen verschiedene Modifikationen z. B. die Oberflächenmodifikation oder Ersetzen von SiO₂ als Antiblockierungsmittel durch andere Verbindungen durchzuführen, um eine noch bessere Haftung zwischen den Schichten untereinander zu gewährleisten.

Auch kann die Oberfläche der Schicht zur Verstärkung des Adhäsionsvermögens des Klebers bzw. einer weiteren Schicht

oberflächlich aktiviert werden z.B. mittels Casing-Verfahrens. Bei dem Casing-Verfahren (cross-linking by activated species of inert gases) kann eine Oberflächenveränderung mittels einer in einer Helium- oder Neon-Atmosphäre durchgeführten Glimmentladung erfolgen, wobei sehr reaktionsfähige Edelgas-Radikale entstehen können, die die Oberfläche der Folie, Membran oder der mit Polymer beschichteten Schicht angreifen und eine Veränderung z.B. Vernetzung einleiten.

Die so behandelten Membran bzw. Schicht etc. kann leicht so- nach mit üblichen Klebern an die anderen Schichten geklebt werden, wobei die mit Kleber benetzte Fläche der Membran aufgrund der durch z.B. das Casing-Verfahren verstärkten Bindung zwischen Membran und Kleber gering gehalten werden kann; dadurch wird vorteilhafterweise die zur Wasserdampf- durchlässigkeit von innen nach außen erforderliche Fläche des Bekleidungsstücks nicht nennenswert eingeschränkt. In einer bevorzugten Ausführungsform kommt man jedoch ohne eine Vor- behandlung aus, indem die cellulosische, selektiv permeable Membran mit Polyurethankleber mindestens einseitig mit einem textilen Gewebe oder einer Membran z.B. aus oder mit Poly- meren auf Copolyetherestergrundlage (Sympatex, welches als Warenzeichen eingetragen ist) zumindest abschnittsweise, be- vorzugt in einem regelmäßigen Punktraster, verklebt ist.

Mit Hilfe von Oberflächenbehandlungsverfahren ist möglich, die Oberfläche mindestens einer Schicht zu hydrophobieren.

Eine Verbesserung der Haftung einer Schicht mit einer Membran z.B. mit Polymeren auf Cellulosegrundlage kann mittels Plas- mapolymerisation erreicht werden, wobei die Plasmapolymeri- sation vorzugsweise zwischen 20 und 800°C durchgeführt wird. Auch kann die Modifikation der Zwischenschicht mittels Plas- mapolymerisation unter Erzeugung des Plasmas durch Gleich- strom oder Hochfrequenz-Wechselstrom bzw. durch Mikrowellen bei Drucken z.B. zwischen 0,01 und 1 kPa erfolgen. Die Plas- mapolymerisation zeigt bei der Beschichtung der Außenschicht

und /oder Innenschicht mit o. g. Polymeren, bei der Beschichtung der Zwischenschicht mit diesen Polymeren, mit Polymeren auf Copolyetherestergrundlage, Polymeren auf cellulosischer Grundlage, welche nach dem tert. Aminoxidverfahren herstellbar sind, oder Polymeren auf Polyetheramidgrundlage, daß eine gleichmäßige Polymermembran, Polymer-schicht bzw. -beschichtung gebildet wird, die sich durch eine ausgezeichnete Haftfestigkeit auszeichnet. Hierbei kann die Oberflächeneigenschaft dergestalt geändert werden, daß die Abriebfestigkeit und Kratzfestigkeit, das antistatische Verhalten der Zwischenschicht, Außenschicht und Innenschicht je nach Erfordernis optimiert oder verändert werden.

Auch zeigt sich, daß das erfindungsgemäße Laminat nur eine sehr geringe Torsionssteifheit und Biegesteifheit zeigt, so daß das erfindungsgemäße Laminat bei Verwendung in Bekleidungsstücken ein angenehmes Tragegefühl beim Benutzer hervorruft.

Durch Variation des Zuschlags an Glycerin, PEG, PVP, Abkömmlingen oder Mischungen derselben als Porenfüller in der aus Polymeren auf Cellulosegrundlage hergestellten Sperrschicht z.B. Außenschicht oder Innenschicht kann auch die Wasserdampfdurchlässigkeit je nach Erfordernis verändert und angepaßt werden. Beispielsweise kann der Glycerinzuschlag von 0,1 bis 15 Gew.%, vorzugsweise 1 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der Membran (ohne Glycerin), betragen.

Ebenfalls können Schichten des erfindungsgemäßen Laminats, z.B. die Außenschicht und/oder Innenschicht, aus Micro-Spinnfasern auf Polyester-, Polyamid-, Acryl-, Viskose- und/oder Modalfasergrundlage verwendet werden, wobei Spinnfasergarne bis Nm 200 (als Ringgarne) bzw. Nm 100 (Rotorgarne) aus Micro-Spinnfasern im Titerbereich von 0,6 bis 1,3 dtex, vorzugsweise 0,6 bis 0,8 dtex, vorteilhafterweise Verwendung finden.

Zudem ist es möglich, mindestens eine Schicht mit Aramidfasern [Poly (1,4-phenylenterephthalamid)] herzustellen, welche einen hohen Dehnungswiderstand, eine große Festigkeit und Biegsamkeit aufweist. Auch ist es vorteilhaft, wenigstens eine Schicht mit Polymeren auf Grundlage von einem aromatischen Polyamid mit m-Phenylendiamin und Isophthalsäure herzustellen, so daß das erfindungsgemäße Laminat aufgrund hoher thermischer Beständigkeit als Bekleidungsstücke für Feuerschutzanzüge, Trainings-, Militärschutzkleidung und Verteidigungs- sowie Kampfanzüge, in der Flugzeuginnenausstattung, Filteranlagen für industrielle Abgase, nicht brennbare Abdichtungen, Abtrennungen und Überzüge und so weiter zu verwenden ist.

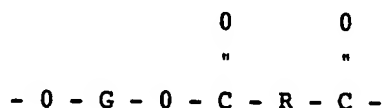
Darüber hinaus zeigt sich, daß die Bekleidungsstücke mit dem erfindungsgemäßen Laminat chemisch gereinigt werden können, ohne daß eine Durchlässigkeit für organische Dämpfe, Aerosole oder auch gegenüber biologischen Wirkstoffen eintritt.

Aufgrund der Sperrwirkung des erfindungsgemäßen Laminats gegenüber organischen Dämpfen eignen es sich zur Verwendung als Zeltwand oder Abdeckung von empfindlichen Gerätschaften. Ebenso ist der Gebrauch des erfindungsgemäßen Laminats als wasserdichtes, wasserdampfdurchlässiges Bauteil, e.g. seitliche Begrenzung, von Räumlichkeiten, Gebäuden, Zelten, Notunterkünften, von Räumlichkeiten, Gebäuden, Zelten, Notunterkünften, Hilfsunterkünften vorteilhaft, um Mensch, Tier und Geräte Schutz vor giftigen Dämpfen, Aerosolen und biologischen Wirkstoffen als auch vor Wasser oder Regen zu bieten.

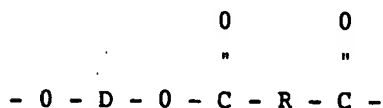
Auch ist es möglich, bei Verwendung von Polymeren auf Cellulosegrundlage, die nach dem Cuprammoniumverfahren herstellbar sind, durch Variation in Konzentration und Auswahl der Porenbildner oder Porenfüller, Weichmacher, wie Polyethelenglykole, Polyvinylpyrrolidone, die Haftungs-, Quellverhalten, die Wasserdichtigkeit und die verschiedenen physikalischen Textileigenschaften des erfindungsgemäßen Laminats bereits beim Herstellungsprozeß großmaschinell und

kostengünstig zu verändern und sonach eine preiswerte Herstellung des erfindungsgemäßen Laminats zu ermöglichen.

In einer weiteren Ausführungsform kann mindestens eine Schicht des erfindungsgemäßen Laminats Polymere auf Copolyetherestergrundlage enthalten, die sich von längerkettigen Polyglykolen, kurzkettigen Glykolen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen und Dicarbonsäuren ableiten. Vorzugsweise können die Polymere Copolyetherester sind, die aus einer Vielzahl von wiederkehrenden intralinen langkettigen und kurzkettigen Estereinheiten bestehen, die statistisch über Esterbindungen Kopf an Schwanz verknüpft sind, wobei die langkettigen Estereinheiten der Formel



und die kurzkettigen Estereinheiten der Formel

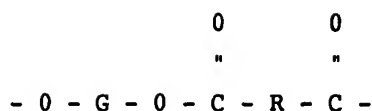


entsprechen, worin G einen zweiwertigen Rest darstellt, der nach der Entfernung von endständigen Hydroxylgruppen aus mindestens einem langkettigen Glykol eines mittleren Molekulargewichts von 600 bis 6 000 und eines Atomverhältnisses von Kohlenstoff zu Sauerstoff zwischen 2,0 und 4,3 zurückbleibt, wobei mindestens 20 Gew.% des langkettigen Glykols ein Atomverhältnis von Kohlenstoff zu Sauerstoff zwischen 2,0 und 2,4 besitzen und 15 bis 50 Gew.% des Copolyetheresters ausmachen, R einen zweiwertigen Rest darstellt, der nach der Entfernung

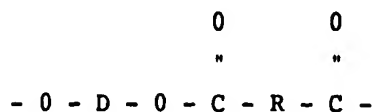
von Carboxylgruppen aus mindestens einer Dicarbonsäure eines Molekulargewichts von weniger als 300 zurückbleibt, und D einen zweiwertigen Rest darstellt, der nach der Entfernung von Hydroxylgruppen aus mindestens einem Diol eines Molekulargewichts von weniger als 250 zurückbleibt, wobei mindestens 80 Mol % der verwendeten Dicarbonsäure aus Terephthalsäure oder ihren esterbildenden Äquivalenten und zumindest 80 Mol % des Diols mit dem kleinen Molekulargewicht aus 1,4-Butandiol oder dessen esterbildenden Äquivalenten bestehen, die Summe der Molprozent der Dicarbonsäure, die keine Terephthalsäure oder deren esterbildenden Äquivalente darstellt, und des Diols mit einem kleinen Molekulargewicht, das kein 1,4-Butandiol oder dessen esterbildenden Äquivalente darstellt, höchstens 20% beträgt und die kurzkettigen Estereinheiten 40 - 80 Gew.% des Copolyetheresters betragen.

Zudem können die Polymere ganz oder teilweise Copolyetherester sein, worin mindestens 70 Mol % der verwendeten Dicarbonsäure 2,6-Naphthalindicarbonsäure oder deren Ester bildenden Äquivalente sind und bei dem mindestens 70 Mol.% des verwendeten Diols mit einem kleinen Molekulargewicht 1,4-Butandiol oder dessen esterbildenden Äquivalente ist und die Summe der Molprozent der Dicarbonsäure, die keine 2,6-Naphthalindicarbonsäure oder deren Ester bildende Äquivalente ist und des Diols mit einem kleinen Molekulargewicht, das kein 1,4-Butandiol oder dessen Ester bildende Äquivalente ist, höchstens 30% beträgt und die Estereinheiten mit kurzen Ketten 35 bis 80 Gew.% des Copolyetheresters ausmachen.

Gleichfalls können die Polymere Copolyetherester sein, worin die aus einer Vielzahl von wiederkehrenden intralinen langkettigen und kurzkettigen Estereinheiten bestehen, die statistisch über Esterbindungen Kopf an Schwanz verknüpft sind, wobei die langkettigen Estereinheiten der Formel



und die kurzkettigen Estereinheiten der Formel



entsprechen, wobei G einen zweiwertigen Rest darstellt, der nach der Entfernung von endständigen Hydroxylgruppen aus mindestens einem langkettigen Glykol eines mittleren Molekulargewichts von 600 bis 4 000 und eines Atomverhältnisses von Kohlenstoff zu Sauerstoff zwischen 2 und 4,3 zurückbleibt, wobei mindestens 20 Gew.% des langkettigen Glykols ein Atomverhältnis von Kohlenstoff zu Sauerstoff zwischen 2,0 und 2,4 besitzen und 15 bis 50 Gew.% des Copolyetheresters ausmachen, R einen zweiwertigen Rest darstellt, der nach der Entfernung von Carboxylgruppen aus mindestens einer Dicarbonsäure eines Molekulargewichts von weniger als 300 zurückbleibt und D einen zweiwertigen Rest darstellt, der nach der Entfernung von Hydroxylgruppen aus mindestens einem Diol eines Molekulargewichts von weniger als 250 zurückbleibt, wobei mindestens 70 Mol % der verwendeten Dicarbonsäure aus 2,6-Naphthalindicarbonsäure oder ihrer esterbildenden Äquivalente besteht und mindestens 70 Mol % des Diols mit dem kleinen Molekulargewicht aus 1,4 Butandiol oder dessen esterbildenden Äquivalenten besteht und die Summe der Mol % von der Dicarbonsäure, die keine 2,6-Naphthalindicarbonsäure oder ihrer esterbildenden Äquivalente ist und des Diols mit einem kleinen Molekulargewicht, das kein 1,4-Butandiol oder dessen

esterbildende Äquivalente ist, höchstens 30 % beträgt und die Estereinheiten mit kurzen Ketten 35 bis 80 Gew.% des Copolyetheresters betragen.

Vom Vorteil ist es, wenn in einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Laminats, welche eine zwischen Außen- und Innenschicht liegende Schicht - also Zwischenschicht - aus Polymeren auf Cellulosegrundlage enthält, die Außenschicht und/oder die Innenschicht mit einem Hydrophobiermittel getränkt und/oder beschichtet sind. Bei Tränkung (=Imprägnierung) oder Beschichtung der Außenschicht des erfindungsgemäßen Laminats werden die Gewebeporen der Außenschicht nicht verschlossen, sondern sie bleiben atmungsaktiv und wasserdampfdurchlässig. Geeignete Hydrophobiermittel sind Paraffine, Wachse oder Metallseifen, welche Zusätze an Aluminium- bzw. Zirkonium-Salzen, quartäre organische Verbindungen, Harnstoff-Derivate, Fettsäure-modifizierte-Melaminharze, Chrom-Komplexsalze, Silicone, Zinn-organische Verbindungen, Glutardialdehyd etc. enthalten können.

Als Silikone eignen sich insbesondere nicht modifizierte Methylpolysiloxane oder modifizierte Methylpolysiloxane, wie einfach oder zweifach seitenkettenmodifizierte, endgruppenmodifizierte und/oder seiten- und endgruppenmodifizierte. Durch die Tränkung und/oder Beschichtung wird die Faser-grenzfläche der Außenschicht dergestalt verändert, daß Wassertropfen an der Außenschicht abperlen, ohne das Gewebe der Außenschicht zu benässen oder in dieses einzudringen. Darüber hinaus weist die Tränkung oder Beschichtung der Außenschicht den Vorteil auf, schmutzabweisend zu sein.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung können auch Zwischenschichten aus verschiedenen Membranen und/oder getränkten bzw. beschichteten Geweben, Vlies, Filz etc. verwendet werden, wobei eine Membran ein Polymer auf Cellulosegrundlage, das nach dem Cuprammoniumverfahren herstellbar ist, und z.B. eine weitere Membran ein nach tert.

Aminoxidverfahren erhältliches Polymer oder ein Polymer auf Copolyetherestergrundlage enthalten können.

Die der Außenschicht und/oder Innenschicht zugewandte Zwischenschichten können mit einem Kleber, vorzugsweise einem wasserdampfdurchlässigen und wasserdichten Kleber, mindestens abschnittsweise wie punkt-, gitter-, strich- und /oder streifenförmig verklebt werden. Vorzugsweise kann auch eine Heiß-Verklebung erfolgen. Als Kleber eignen sich herkömmliche Dispersions-, Lösungsmittel-, Schnell- oder Reaktionskleber. Als Dispersionskleber können wäßrige Emulsionen von Kunststoffen, Natur- oder Synthesekautschuk verwendet werden, wie wässrige Dispersionen von organischen Polymeren.

Gerade die Verwendung von Klebern auf Polyurethangrundlage, welche eine geringe Quellfähigkeit aufweisen und eine maximale Laminathaftung und Klebekraft zeigen, ist von Vorteil, wenn das erfindungsgemäße Laminat bei Kontamination mit organischen giftigen Dämpfen, Aerosolen oder Viren einer chemischen oder auch wäßrigen mechanische Waschbehandlung unterzogen werden muß. Als wasserdichte und wasserdampfdurchlässige Kleber eignen sich solche mit Polymeren auf Cellulosegrundlage.

Gleichfalls führt hierbei eine Heißsterilisation bzw. Dampfsterilisation des erfindungsgemäßen Laminats nicht zu einer nennenswerten Formunbeständigkeit der aus dem erfindungsgemäßen Laminat hergestellten Bekleidungsstücke. Eine Funktionseinschränkung wie Deformierung der Bekleidungsstücke, welche den Tragekomfort der Bekleidungsstücke als auch den Schutz gegenüber organischen Dämpfen und Aerosolen beeinträchtigen können, wird im Gegensatz zum Stand der Technik nicht beobachtet.

Auch ist es möglich, Bekleidungsstücke dergestalt herzustellen, das die Zwischenschicht in Form eines Inserts mittels Dippingsverfahrens verwendbar und gegebenenfalls im Rahmen

eines Hotmelts-Verfahrens an die Außenschicht fixierbar ist. Dadurch wird erreicht, daß eine umfassende Isolierung des Benutzers mittels des Bekleidungsstücks nach außen gewährleistet ist.

In einer weiteren Ausführungsform kann zusätzlich das erfindungsgemäße Laminat eine temperaturdämmende Isolations-schicht aufweisen, welche auf der der Außenseite zugewandten Seite der Innenschicht als eine wasserdampfdurchlässige, vorzugsweise poröse, temperaturdämmende Isolationsschicht aufdampfbar ist.

Vorteilhafterweise weisen die Außenschicht und/oder die Innenschicht eine Schichtdicke von 80 bis 300 μ m, vorzugsweise 150 bis 250 μ m, auf. Hierbei beträgt die Schichtdicke der Schicht mit Polymeren auf Cellulosegrundlage 2 bis 20 μ m, vorzugsweise 8 μ m, und die der Schicht mit Polymeren aus z.B. Copolyetherestern 5 bis 20 μ m, vorzugsweise 10 μ m; noch vorteilhafter kann die Schicht mit Polymeren auf Cellulosegrundlage eine Schichtdicke von 6,5, 8, 11 oder 16 μ m zeigen. Insbesondere ist es möglich, wenn die Zwischenschicht ein Flächengewicht von 10 bis 200 g/m², vorzugsweise von 12 bis 15 g/m², aufweist. In einer Ausgestaltung der Erfindung beträgt die Wasserdampfdurchtrittsrates der Zwischenschicht mehr als 600 g/m² 24 std., vorzugsweise 600 bis 900 g/m² 24 std (nach ASTM E 96-93).

Darüber hinaus werden für das erfindungsgemäße Laminat für das Vlies, den Filz und/oder das Gewebe Naturfasern und/oder Chemiefasern verwendet. Als Naturfasern eignen sich Baumwolle, Leinen, Jute, Hanf und / der Sisal, als Chemiefasern synthetische Fasern und/oder regenerierte und/oder modifizierte Cellulose-Fasern. Die synthetischen Fasern umfassen mindestens einen Vertreter der Polyester-, Polyamid-, Polyacryl-, Polyvinylchloridfasern oder Mischungen derselben umfassenden Gruppe.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft die Verwendung des erfindungsgemäßen Laminats in wasserdichten, wasserdampfdurchlässigen Bekleidungsstücken und Abdeckungen sowie zur Abtrennung und/oder Rückhalt von giftigen Dämpfen, Aerosolen und biologischen Wirkstoffen in z.B. Stoffaustauschern.

Aufgrund der hervorragenden Eigenschaften des erfindungsgemäßen Laminats kann das Laminat nicht nur als Ausgangsmaterials zu Herstellung von Bekleidungsstücken verwendet werden wie Arbeitskleidung, Arbeitsschutzkleidung, Handschuhen, Arbeitsschuhen, Kopfbedeckung, Verteidigungs-, Kampf- und Trainingsanzügen sondern es eignet sich hervorragend überall dort, wo der Durchtritt von Wasserdampf erwünscht, aber das Eindringen von giftigen organischen Dämpfen und Aerosolen und von flüssigem Wasser unerwünscht ist. Daher ist das erfindungsgemäße Laminat als Schutzlaminat zur Verwendung in Filtern industrieller Abgase, Schonbezügen, Zeltwänden und als Abdeckungsschutzlaminat von sensitiven technischen Vor- und Einrichtungen zu verwenden.

Ausführungsbeispiele

Das erfindungsgemäße Laminat wird der Gegenwart von Tetrachlormethandampf und Wasserdampf ausgesetzt unter Anwendung des Prüfverfahrens ASTM E 96-93 (Methode B, modifiziert). Hierbei werden kreisrunde Laminatstücke auf den Rand eines mit Tetrachlormethan oder Wasser gefüllten Behälters angeordnet und der Behälter hermetisch verschlossen. Innerhalb des Behälters befindet sich eine relative Luftfeuchtigkeit von 100%. Außen beträgt die relative Luftfeuchtigkeit 60%. Die Lufttemperatur liegt bei 210 C, die Windgeschwindigkeit beläuft sich auf 2m/s. Die Temperatur der im Behälter befindlichen Flüssigkeit beträgt je nach Versuch entweder 210C oder 300C. Der Abstand der Laminatprobe zu der Oberfläche der Flüssigkeit im Behälter beträgt 2,5 cm.

Versuch A)

Die Schichtdicke der Membran als Sperrschicht des Laminats, welche ein Polymer auf Cellulosegrundlage, das nach dem Cuprammoniumverfahren hergestellt ist, (unter dem Warenzeichen Cuprophane eingetragen) aufweist, beträgt 8 m und weist eine Ultrafiltrationsrate von 4,2 ml/std. x m² mmHg auf. Hierbei zeigt sich, daß eine Wasserdampfdurchlässigkeit des erfindungsgemäßen Laminats von 3100 g/m² 24 std. bei einer Wassertemperatur von 300C erreicht. Bei einer Wassertemperatur von 210C verringert sich die Wasserdampfdurchlässigkeit auf 600 g/m² 24 std. Darüber hinaus ist bei einer Temperatur von Tetrachlormethan von 210C keine Durchlässigkeit für Tetrachlormethandampf nachweisbar. Das Laminat hat eine hydrostatische Druckfestigkeit von 41,5 psi nach PTMS 191A, TM 5512. Eine Wiederholungsmessung nach 1 und 2 Monaten zeigt keine signifikante Änderung dieser Meßwerte.

Versuch B)

Hingegen zeigt als Kontrolle der Vergleich mit einem herkömmlichen Laminat, welches kein Polymer auf Cellulosegrundlage, das nach dem Cuprammoniumverfahren herstellbar ist, sondern lediglich auf Polyestergrundlage enthält (unter dem Warenzeichen Sympatex eingetragen), daß bei einer Wassertemperatur von 300C die Wasserdampfdurchlässigkeit 2700 g/m² 24 std. und bei einer Wassertemperatur von 210C die Wasserdampfdurchlässigkeit 750 g/m² 24 std. beträgt. Im Gegensatz zu dem erfindungsgemäßen Laminat, welches eine Membran als Zwischenschicht (unter dem Warenzeichen Cuprophane eingetragen) enthält, findet sich eine Tetrachlormethandampfdurchlässigkeit von 2900 g/m² 24 std.

Versuch C)

Bei Verwendung von erfindungsgemäßem Laminat, welches zwei Membranen aufweist, die eine Membran mit einer Dicke von 8m aus einem Polymer auf Cellulosegrundlage, das nach dem Cuprammoniumverfahren hergestellt ist (unter dem Warenzeichen Cuprophan eingetragen) und eine Ultrafiltrationsrate von 4,2 ml/std. x m² mmHg zeigt, die weitere Membran als Trennschicht mit einer Dicke 10 m auf Copolyetherestergrundlage (unter dem Warenzeichen Sympatex eingetragen), daß die Wasserdampfdurchlässigkeit der erfindungsgemäßen Laminatprobe annähernd 600 g/m² 24 std. bei einer Temperatur des Wassers in dem Behälter von 210C beträgt, wobei bei Erhöhen der Temperatur des Wassers im Behälter sich gleichfalls wie in Versuch a) die Wasserdampfdurchlässigkeit um das 4-fache erhöht. Eine Durchlässigkeit der Probe für Tetrachlormethandampf ist ebenso hierbei nicht feststellbar.

Das Laminat weist eine hydrostatische Druckfestigkeit von 39,6 psi auf, die durch das Ober- und Untergewebe erzielt wird, zwischen denen die beiden Membranen laminiert sind.

Versuch D)

In einem weiteren Versuch wird eine 8 m dicke cellulosische Membran (unter dem Warenzeichen Cuprophan eingetragen), eine 10 m dicke Membran auf Copolyetherestergrundlage und ein Tricot-Gewebe aus Polyamid 6 laminiert und nachhydrophobiert. Die Wasserdampfdurchlässigkeit beträgt 590 g/m² 24 std. Die Ultrafiltrationsrate des Laminats mit dem höheren Druck auf der Seite des hydrophobierten Gewebes beträgt Null. Die Wasserdampfdurchlässigkeit liegt bei 2753 g/m² 24 std. Das Flächengewicht des Laminats beträgt 143,4 g/m².

Patentansprüche:

1. Wasserdampfdurchlässiges Laminat zum Rückhalt von organischen Dämpfen, Aerosolen und biologischen Wirkstoffen mit mindestens drei Schichten, wobei mindestens eine Schicht als Sperrschicht ausgebildet ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Sperrschicht ganzflächig von Polymeren auf Cellulosegrundlage ausgebildet ist und mindestens eine Trennschicht auf jeder Seite aufweist
2. Laminat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Sperrschicht dadurch herstellbar ist, daß eine das Laminat bildende Schicht mit Polymeren auf Cellulosegrundlage getränkt und/oder beschichtet wird.
3. Laminat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Trennschicht Polymere auf Copolyetherestergrundlage enthält.
4. Laminat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Sperrschicht eine Ultrafiltrationsrate von gleich oder weniger als 1 ml/std. x m² mmHg, vorzugsweise weniger als 0,1 ml/std. x m² mmHg, aufweist.
5. Laminat nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Trennschicht dadurch herstellbar ist, daß eine das Laminat bildende Schicht mit Polymeren auf Copolyetherestergrundlage getränkt und/oder beschichtet wird.

6. Laminat nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Sperrschicht als Klebeschicht ausgebildet ist.
7. Laminat nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Sperrschicht als Membran ausgebildet ist.
8. Laminat nach einem der Ansprüche 3 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Trennschicht als Membran ausgebildet ist.
9. Laminat nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Trennschicht eine mikroporöse hydrophobe Membran ist.
10. Laminat nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Laminat eine hydrostatische Druckfestigkeit von gleich oder größer $1,3802 \times 10^5$ Pa (20 psi) aufweist.
11. Laminat nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Sperrschicht doppelagig ausgebildet ist.
12. Laminat nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Trennschicht eine mit einem wasserdampfdurchlässigen Hydrophobiermittel getränkte und/oder beschichtete Schicht ist.
13. Laminat nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Sperrschicht unter Verwendung von Kupferoxidammoniaklösung, Kupfer-Ethylendiamin-Komplex-Lösung, Xanthogenat-Lösung als Lösungsmittel für Cellulose über Spinn-, Beschichtungs- bzw. Formmassen herstellbar ist.

14. Laminat nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß Spinn-, Beschichtungs- bzw. Formmassen zur Herstellung der Sperrschicht Polymere auf Cellulosegrundlage umfassen, welche unter Verwendung von tert. Aminoxid-Lösung als Lösungsmittel für Cellulose herstellbar sind.
15. Laminat nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß Spinn-, Beschichtungs- bzw. Formmassen Polymere auf Cellulosegrundlage umfassen, welche 4,99 - 25 Gew.% Cellulose, 95 - 50 Gew.% eines tertiären Aminoxids, gegebenenfalls bis 25 Gew.% Nichtlösungsmittel und bis zu 10 Gew.% anderen Polymeren jeweils bezogen auf das Gewicht der Form- bzw. Spinnmasse, als Zusatzstoff einzeln oder im Gemisch organische Verbindungen, die wenigstens 4 Kohlenstoffatome und wenigstens zwei konjugierte Doppelbindungen und wenigstens zwei Gruppen in Form von Hydroxyl- und/oder Aminogruppen mit wenigstens einem unsubstituierten Wasserstoffatom besitzen, und/oder Glycerinaldehyd enthalten.
16. Laminat nach einem der Ansprüche 3 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymere auf Copolyetherestergrundlage Copolyetherester sind, die sich von längerkettigen Polyglykolen, kurzkettigen Glykolen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen und Dicarbonsäuren ableiten.
17. Laminat nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß eine oder mehrere Schichten mindestens abschnittsweise miteinander mittels eines Klebers verklebt sind.
18. Laminat nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß der Kleber wasserdampfdurchlässig und/oder für organische Dämpfe, Aerosole und biologische Wirkstoffe undurchlässig ist.
19. Laminat nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch

gekennzeichnet, daß die die Schichten miteinander verbindenden Kleber derartig angeordnet sind, daß die Klebstellen übereinander angeordnet sind.

20. Bekleidungsstücke, geeignet als wasserdichter wasserdampfdurchlässiger Schutz vor giftigen Dämpfen, Aerosolen und biologischen Wirkstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß die Bekleidungsstücke das Laminat nach einem der Ansprüche 1 bis 19 enthalten.
21. Bekleidungsstücke nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Bekleidungsstücke Arbeitskleidung, Arbeitsschutzkleidung, Militärschutzkleidung, Handschuhe, Arbeitsschuhe, Kopfbedeckung und Trainingsanzügen sind.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. nat. Application No

PCT/EP 96/02119

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 B32B23/08 A41D31/00 A62B17/00 A62D5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B32B A41D A62B A62D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US,A,5 024 594 (ATHAYDE ET AL.) 18 June 1991	1,2,7, 12-14, 20,21
Y	see claims 1,9,11-21; figures 1-6 ---	3,4
X	US,A,4 559 139 (UEMURA ET AL.) 17 December 1985	1,2,7, 13,14,17
Y	see column 6, line 41-52 see column 1, line 30-41-62 - column 2, line 65-68; claims 1,16,18-20; figure 4; examples; tables --- -/--	4

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 September 1996

Date of mailing of the international search report

20.09.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Derz, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 96/02119

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO,A,95 33007 (W.L. GORE & ASSOCIATES, INC.) 7 December 1995	1,2,8,9, 17,18, 20,21 3,5
P,Y	see page 1, line 8-37 - page 5, line 15-24; claims 1,3,5,8,10,14,22,23; examples 3,18 see page 9, line 25-33 - page 13, line 14-38 ---	
Y	US,A,3 993 840 (TSUJI ET AL.) 23 November 1976 see column 1, line 10-62-68 - column 2, line 30-61; claims 1-3,5,6; example see column 3, line 27-57 - column 4, line 28-32 ---	1-3,5
Y	EP,A,0 472 499 (ALUSUISSE-LONZA SERVICES AG) 26 February 1992 see page 2, line 29-31 - page 3, line 4-13-46; claim 1 ---	1,2
A	DATABASE WPI Week 9112 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 91-084446 XP002013056 & JP,A,03 030 944 (TOYOCO KK) see abstract ---	1
A	WO,A,90 10424 (SMITH & NEPHEW PLC) 20 September 1990 see page 7, line 1-18 - page 8, line 7-20; claims 2,11,15,19-23 see page 19, line 18 - page 21, line 14 see page 2, paragraph 1 -----	1,3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 96/02119

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-5024594	18-06-91	US-A- 4943475	24-07-90
US-A-4559139	17-12-85	US-A- 4387024 EP-A- 0072002	07-06-83 16-02-83
WO-A-9533007	07-12-95	AU-A- 7316994	21-12-95
US-A-3993840	23-11-76	JP-A- 51004272 CA-A- 1036877 DE-A- 2528836 FR-A- 2276344 GB-A- 1503959	14-01-76 22-08-78 15-01-76 23-01-76 15-03-78
EP-A-472499	26-02-92	CH-A- 681529	15-04-93
WO-A-9010424	20-09-90	AT-T- 105702 AU-B- 648950 AU-A- 3710393 AU-B- 635254 AU-A- 5339890 CA-A- 2041652 DE-D- 69009052 DE-T- 69009052 EP-A- 0463076 ES-T- 2055425 GB-A,B 2244921 JP-T- 4503763 US-A- 5328450	15-06-94 05-05-94 24-06-93 18-03-93 09-10-90 17-09-90 23-06-94 27-10-94 02-01-92 16-08-94 18-12-91 09-07-92 12-07-94

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/02119

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 B32B23/08 A41D31/00 A62B17/00 A62D5/00		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikations symbole) IPK 6 B32B A41D A62B A62D		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US,A,5 024 594 (ATHAYDE ET AL.) 18.Juni 1991	1,2,7, 12-14, 20,21
Y	siehe Ansprüche 1,9,11-21; Abbildungen 1-6	3,4
X	US,A,4 559 139 (UEMURA ET AL.) 17.Dezember 1985	1,2,7, 13,14,17
Y	siehe Spalte 6, Zeile 41-52 siehe Spalte 1, Zeile 30-41-62 - Spalte 2, Zeile 65-68; Ansprüche 1,16,18-20; Abbildung 4; Beispiele; Tabellen	4
--- -/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
2	Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
	11.September 1996	20.09.96
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Derz, T

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/02119

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO,A,95 33007 (W.L. GORE & ASSOCIATES, INC.) 7.Dezember 1995	1,2,8,9, 17,18, 20,21
P,Y	siehe Seite 1, Zeile 8-37 - Seite 5, Zeile 15-24; Ansprüche 1,3,5,8,10,14,22,23; Beispiele 3,18 siehe Seite 9, Zeile 25-33 - Seite 13, Zeile 14-38	3,5
Y	--- US,A,3 993 840 (TSUJI ET AL.) 23.November 1976 siehe Spalte 1, Zeile 10-62-68 - Spalte 2, Zeile 30-61; Ansprüche 1-3,5,6; Beispiel siehe Spalte 3, Zeile 27-57 - Spalte 4, Zeile 28-32	1-3,5
Y	--- EP,A,0 472 499 (ALUSUISSE-LONZA SERVICES AG) 26.Februar 1992 siehe Seite 2, Zeile 29-31 - Seite 3, Zeile 4-13-46; Anspruch 1	1,2
A	--- DATABASE WPI Week 9112 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 91-084446 XP002013056 & JP,A,03 030 944 (TOYOCO KK) siehe Zusammenfassung	1
A	--- WO,A,90 10424 (SMITH & NEPHEW PLC) 20.September 1990 siehe Seite 7, Zeile 1-18 - Seite 8, Zeile 7-20; Ansprüche 2,11,15,19-23 siehe Seite 19, Zeile 18 - Seite 21, Zeile 14 siehe Seite 2, Absatz 1	1,3

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/02119

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-5024594	18-06-91	US-A- 4943475	24-07-90
US-A-4559139	17-12-85	US-A- 4387024	07-06-83
		EP-A- 0072002	16-02-83
WO-A-9533007	07-12-95	AU-A- 7316994	21-12-95
US-A-3993840	23-11-76	JP-A- 51004272	14-01-76
		CA-A- 1036877	22-08-78
		DE-A- 2528836	15-01-76
		FR-A- 2276344	23-01-76
		GB-A- 1503959	15-03-78
EP-A-472499	26-02-92	CH-A- 681529	15-04-93
WO-A-9010424	20-09-90	AT-T- 105702	15-06-94
		AU-B- 648950	05-05-94
		AU-A- 3710393	24-06-93
		AU-B- 635254	18-03-93
		AU-A- 5339890	09-10-90
		CA-A- 2041652	17-09-90
		DE-D- 69009052	23-06-94
		DE-T- 69009052	27-10-94
		EP-A- 0463076	02-01-92
		ES-T- 2055425	16-08-94
		GB-A,B 2244921	18-12-91
		JP-T- 4503763	09-07-92
		US-A- 5328450	12-07-94